

氏 名	星 恵理子
学 位 の 種 類	博 士 (文化財)
学 位 記 番 号	論博美 第 13 号
学位授与年月日	平成22年 6 月 25日
学位論文等題目	〈論文〉銅を含む顔料による和紙の劣化現象と変色抑制手法の研究
論文等審査委員	
(主査)	東京芸術大学 教 授 (美術学部) 稲 葉 政 満
(副査)	〃 〃 ( 〃 ) 永 田 和 宏
( 〃 )	〃 〃 ( 〃 ) 宮 廻 正 章
( 〃 )	〃 〃 ( 〃 ) 木 島 隆 康
( 〃 )	〃 〃 ( 〃 ) 関 出
( 〃 )	〃 名誉教授 北 田 正 弘
( 〃 )	昭和女子大学 教 授 増 田 勝 彦

## (論文内容の要旨)

## 【目 的】

日本画で使用される様々な顔料の発色には金属元素が大きな役割を果たしているが、これら金属元素が作品の保存性に大きな影響を及ぼす場合がある。たとえば、日本画などで観察される緑青焼けは、岩緑青(塩基性炭酸銅)などの銅(Cu)含有緑色顔料塗布部で起こる、紙の激しい変色および亀裂等の劣化であり、その劣化機構は未だ解明には到っていない。また、抑制法として、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )の塗布が紙の酸性を中和する効果があるという報告があるが解決には至っていない。

本研究の目的は、緑青焼けにおけるCuの挙動を明らかにし、焼け現象の簡便かつ効果的な抑制法開発につなげることである。

## 【方 法】

緑青焼け現象の分析については、緑青焼けが観察される江戸時代後期の彩色木版画「青面金剛像」、および明治時代の箔散らし紙を用い、材料科学的分析を行った。さらに、 $80^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{ RH}$ で劣化させた天然岩緑青塗布の和紙や、真鍮箔押し和紙、および屋外大気暴露させた真鍮箔押し和紙を用いて、劣化の進行に伴う変化を分析した。分析には、可視紫外分光分析、蛍光分光分析、エネルギー分散型X線分光器(EDX)、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡観察、透過型電子顕微鏡観察を用いた。

焼け現象の抑制法については、選定した3種類のキレート剤、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ヒドロキシエチリレンジホスホン酸(HEDP)をそれぞれ楮紙に塗布して劣化させ、楮紙に及ぼす影響を調べた後、岩緑青塗布した雁皮紙にキレート剤を塗布した楮紙を裏打して劣化させ、キレート剤処理による裏打紙への劣化抑制の度合を測定した。

## 【結果・考察】

## 1) Cu含有緑色顔料による焼け現象

- (a) 青面金剛像に使用された緑色顔料は平均粒径 $23.5 \mu\text{m}$ の球状の粒子で、砒素を含むCu含有緑色顔料であった。X線回折ピークはアセト亜砒酸銅のものと多く一致した。これは日本画で花緑青と呼ば

れる顔料である。顔料断面は中心から結晶成長したような形状を示し、結晶部分の回折パターンはアセト亜砒酸銅に一致した。さらに結晶の中にCu-As-O系の他の化合物と考えられる析出物も観察された。

- (b) 変色した繊維の周辺にはCu-As-O系化合物や、有色のCu<sub>2</sub>O、As-S系化合物が検出された。これら有色の化合物は、アセト亜砒酸銅の分解過程で生成し、繊維の着色に寄与する。
- (c) 試料裏面の変色した裏打紙からCu成分が検出された。試料断面のCu濃度分布は表面から裏面に向かって勾配を示し、Cu成分は紙の表側から裏側に向かって拡散していることが明らかになった。
- (d) 蛍光分光分析において、正常部の紙で観察された蛍光ピークが変色部で観察されないのは、セルロース中に拡散したCu成分がセルロースのバンドギャップ内に形成した不純物準位に光がトラップされるためと考えられ、これが紙繊維の変色の一因と推察される。

## 2) 真鍮箔による焼け現象

- (a) 緑色顔料塗布部分以外にも、真鍮泥・箔の部分で、より激しい紙の変色・劣化を観察した。
- (b) 青面金剛像に使用された金属はCu-28mass%Znの真鍮泥であり、試料裏面からはCuおよびZn成分が検出された。箔散らし扉紙に使用された金属はCu-16mass%Znの真鍮箔であった。真鍮箔は褐色および緑色の錆を発生しており、褐色部分からはCu<sub>2</sub>O、CuSO<sub>4</sub>・2Cu(OH)<sub>2</sub>およびCuClが、緑色部分からはCuSO<sub>4</sub>・2Cu(OH)<sub>2</sub>およびCuClが検出された。
- (c) 真鍮箔 (Cu-16mass%Zn) の湿熱試験では、真鍮箔の酸化によるCu<sub>2</sub>Oの生成が優先的に起こり、その赤褐色の皮膜によって真鍮箔の腐食の進行が妨げられ、経年劣化試料の状態とは異なる劣化をした。これに対し大気暴露試料ではCu<sub>2</sub>Oと同時にClを含む化合物生成の可能性が示された。暴露時間の増加とともに真鍮箔が透き通っていく様子が観察され、生成した化合物が解離し、紙中へ拡散・浸透していると推定される。これを裏付けるように、試料裏面のCu元素およびZn元素の濃度の増加が観察され、彩色木版画試料の測定結果とも一致した。

## 3) 焼け現象の抑制法

- (a) キレート剤が紙に及ぼす影響を検討した結果、試料の紙中にCuイオンが存在しない場合、EDTAを含浸させた楮紙ではpHの低下および非常に大きな変色が観察された。DTPAおよびHEDPを含浸させた楮紙では、pHの低下は小さいが、変色が観察された。CaCO<sub>3</sub>を併用して塗布することで、キレート剤による楮紙の変色は抑制され、特に酸性化は未処理楮紙よりも抑えられた。
- (b) 岩緑青塗布試料にキレート剤とCaCO<sub>3</sub>を併用することで、紙の変色、pHの低下、セルロース重合度低下が抑制された。これは、岩緑青から発生して紙の劣化を助長するCu<sup>2+</sup>を、キレート剤が錯体化するためと考えられる。特に、DTPAとCaCO<sub>3</sub>を併用した時に、湿熱処理による紙のpHの低下の抑制、変色抑制およびセルロース粘度低下抑制の効果が最も大きく現れた。

(総合審査結果の要旨)

金属元素による紙の劣化現象は美術作品の保存にとって大きな問題であり、その原因の究明と抑制方法に関する研究が望まれている。本論文は銅を含む顔料による和紙の劣化機構の解明と、その知見に基づく抑制方法の開発のための基礎研究の成果をまとめたものである。

本論文では江戸時代後期に製作された彩色木版画中の緑色顔料として用いられている花緑青(アセト亜砒酸銅)の直下の紙が特に劣化していることを確かめ、その劣化部の繊維への銅イオンの拡散を確認している。また、蛍光分光分析によって、変色部での蛍光ピークが消失した原因として銅成分がセルロースのバンドギャップ内に形成した不純物準位に電子がトラップされたためであるとし、同イオンが劣

化に寄与していることを間接的に証明した。緑青焼けによる紙の劣化に関する研究はあるが、銅イオンが紙の繊維中に拡散していることを明確に示し、さらにセルロースの変質に関与していることを示したことは大きな成果である。この現象は、真鍮箔を用いた場合や明治時代の箔ちらし紙に用いられていた真鍮箔などでも同様の現象がみられることを明らかにしている。さらに、彩色木版画における緑青焼け部分の和紙上の緑色顔料を透過型電子顕微鏡（TEM）による明視野像および格子像の観察ならびに電子線回折などにより詳細に解析し、顔料粒子の表面は変質層を形成しているが、その中心部は花緑青（アセト亜ヒ酸銅）であることを明らかにしている。このような先端科学技術を用いた和紙上の顔料の変質を明らかにした例はこれまでにほとんど見られず、今後の文化財分野における分析手法の発展の方向を掲示している。

上述の文化財における顔料の解析に加えて、真鍮箔を貼付した和紙の強制劣化試験を行った。湿熱劣化試験では真鍮箔表面に $\text{Cu}_2\text{O}$ 皮膜が生成するために真鍮箔の酸化反応が抑制される。これに対して、大気暴露試験では $\text{Cu}_2\text{O}$ 皮膜の生成と同時に塩素（Cl）を含む化合物も生成するために安定な皮膜とはならず、文化財試料で観察されたのと同様な経年劣化を生じることを明らかにした。これにより、文化財の伝世環境が推定できるとともに今後の保存環境を検討する指針を示した。

最後に、上記の劣化機構の解析結果を踏まえて、岩緑青による劣化を、銅イオンとキレートを形成することにより抑制する手法の効果について実験的に確かめた。銅イオンとキレートを形成する数種のキレート剤を用いて検討し、その中ではジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）を $\text{CaCO}_3$ と併用した場合に最も効果があることを示している。現状では抑制効果は認められるものの実用的な水準にはないが、新規キレート剤の開発を含め今後の劣化抑制研究の方向性を示す成果が得られたと評価出来る。

このように、経年劣化試料に用いられている材料の分析に始まり、用いられていた銅を含む顔料等が劣化して銅イオンが紙中に拡散して紙を劣化している可能性を詳細な分析から明示したこと、さらに劣化抑制方法の検討まで行っており、金属イオンによる紙の劣化機構の解明と抑制方法の開発のための基礎研究として高く評価できる研究業績である。さらに、本成果は、文化財作品はもとより、これから制作される絵画や版画などの作品へも広く応用が可能で、論文としての水準は高い。また、これらの研究成果は外部の専門家による審査を経て日本の有力な材料系学会の一つである日本金属学会誌や文化財分野の主要学会である文化財保存修復学会誌などあわせて5報の学術論文として掲載されており、当研究室の論文博士の授与内規を満足している。以上のことから、本申請論文は博士（文化財）の学位を授与するに相応しいと判断できる。

以上